

PHOTOCATALYST SYSTEM

Publication number: JP2003210998

Publication date: 2003-07-29

Inventor: KOMIYAMA MASAHARU

Applicant: JAPAN SCIENCE & TECH CORP

Classification:

- International: A61L9/00; B01D53/86; B01D53/94; B01J21/06;
B01J23/42; B01J35/02; B01J37/04; C01B3/04;
A61L9/00; A61L9/00; B01D53/86; B01D53/94;
B01J21/00; B01J23/42; B01J35/00; B01J37/00;
C01B3/00; A61L9/00; (IPC1-7): A61L9/00; B01J35/02;
B01D53/86; B01D53/94; B01J21/06; B01J23/42;
B01J37/04; C01B3/04

- European:

Application number: JP20020016905 2002D125

Priority number(s): JP20020016905 2002D125

Report a data error here

Abstract of JP2003210998

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst system developing photocatalytic effect by the irradiation with light of a visible light region (wavelength: 420 nm or more) or an infrared region (wavelength: 750 nm or more).

SOLUTION: The photocatalyst system operated within a visible light/infrared region is assembled by combining a photocatalyst using light of an ultraviolet region heretofore with an up-conversion material being a material for converting visible light/infrared rays to ultraviolet rays/visible light. That is, the photocatalyst system comprises the photocatalyst and the up-conversion material.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photocatalyst system which has a photocatalyst effect by the exposure of visible light or infrared light in details more about a photocatalyst system.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to carry out the catalyst of the chemical reaction by making sunlight into an energy source, many photocatalyst materials are developed and the some are already put in practical use. The photocatalyst these-put in practical use is mainly using titanium oxide as the main ingredients, therefore mainly uses the ultraviolet radiation portion with low intensity among sunlight. Although the catalyst material which can use visible light with larger intensity in sunlight is also developed, they have toxicity and a fault of the material itself denaturalizing quickly working, and it has not resulted in utilization. The photocatalyst material which causes catalytic reaction by the optical exposure of an infrared light field has not been found out yet.

[0003] In order to carry out the catalyst of the chemical reaction by making sunlight into an energy source in recent years, many photocatalyst materials are developed and there are titanium oxide, a cadmium sulfide, zinc sulfide, etc. in them ("catalyst chemicals with which light is concerned" chemicals total theory No.23, and edited by Chemical Society of Japan (1994)). Among these, what used titanium oxide as the main ingredients is already put in practical use as an antibacterial tile, an odor removal filter, etc. (the newest photocatalyst art, N tea S (2000)). As for the wavelength of the light which the band gap is 3.0 - 3.2 eV, and can use titanium oxide, the ultraviolet radiation portion below about 400 nm has mainly become. Therefore, when using these practical use catalyst, the ultraviolet rays of a slight quantity contained in sunlight or a fluorescent lamp, the black light which takes out only ultraviolet rays, etc. are used. These days, there is still room in using the visible light whole region which occupies most portion of sunlight of that (1997) by which the titanium oxide system photocatalyst in which this absorption end was prolonged to the 500 nm neighborhood of a light range is also developed (Yamashita, security, chemicals, and 52 and 74) as a result of various improvement. The band gap of a cadmium sulfide, zinc sulfide, etc. which are known as a catalyst with a visible optical response is about 2.4 eV, The light which can be used is as follows [the about 550 wavelength nm], and, similarly has not come (as the photocatalyst with these visible optical responses was mentioned above, utilization is not carried out for degradation [toxicity or use]) to use the whole region of visible light. [the] The catalyst which causes catalytic reaction in an infrared light field (wavelength. more than 750 nm) has not been found out yet.

[0004] On the other hand, the rise conversion art of changing incident light into the outputted ray of short wavelength is known (Tanabe, Hirao, Toratani, solid physics, 27, and 186 (1992)). Using the energy level of the rare earth ions doped in a crystal or glass, it can be visible, or can change into ultraviolet radiation, the photon of two or more long wavelength can participate near-infrared excitation light in excitation efficiently, and this can emit a visible or ultraviolet cay light of short wavelength. The rise conversion material of various combination is developed from such a viewpoint (JP,2000-339735,A, JP,9-208947,A, JP,9-86958,A, JP,7-162062,A, etc.).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] An object of this invention is to provide the catalyst system which has a photocatalyst effect by the exposure of the light of a light range (wavelength. more than 420 nm) or an infrared light field (wavelength. more than 750 nm). This invention is the infrared light field which was not used the light range where intensity is higher, and until now, and enables it to use stably and safely the photocatalyst which was using conventionally the light of the ultraviolet region where intensity is low among sunlight.

[0006]

[Means for Solving the Problem] . In this invention, it is already used in a partial area of ultraviolet radiation and visible light, and the performance in use is established. Or a photocatalytic system which operates a photocatalyst in which it turns out that high performance is shown in a partial area of visible light near ultraviolet radiation and ultraviolet radiation in visible and an infrared light field combining rise conversion material which is the material which changes visible and infrared light into ultraviolet and visible light according to a multiphoton process was assembled.

[0007] That is, this invention is a photocatalyst system which comprises a photocatalyst and rise conversion material. This photocatalyst Titanium oxide, strontium titanate, metal salt of tantalum acid, It is what uses as the main ingredients at least one sort chosen from tantalum oxide, zirconium oxide, and a group that comprises metal salt of niobic acid, It is preferred for this rise conversion material to use as the main ingredients at least one sort chosen from a group which comprises aluminum fluoride and indium fluoridation, zinc fluoride, a germanium dioxide, and tellurium oxide, and to make this contain a rare earth element. This photocatalyst may also contain a co-catalyst further.

[0008]

[Embodiment of the Invention] The photocatalyst used by this invention is a material which carries out the catalyst of the chemical reaction on the surface by irradiating with light, Titanium oxide, strontium titanate, the potassium of tantalum acid, sodium, It is salts, such as salts, such as barium, tantalum oxide, zirconium oxide, potassium of niobic acid, and a rubidium, and co-catalysts (Pt, RuO₂, Rh, NiO_x (x expresses the number which becomes settled in the valence of nickel.), CeO₂, etc.) may be added to this. As this catalyst, titanium oxide is preferred, and Pt is preferred as a co-catalyst. Although the ratio of the co-catalyst to a photocatalyst should just be the usual catalyst amount, 0.1 to 1.0 % of the weight is preferred.

[0009] Rise conversion material is the material which will emit the light of wavelength shorter than incident light according to a multiphoton process if this is excited by light, The AlF₃ system which uses aluminum fluoride as the main ingredients, the InF₃ system which uses indium fluoridation as the main ingredients, The ZnF₂ system which uses zinc fluoride as the main ingredients, the GeO₂ system which uses a germanium dioxide as the main ingredients, Tellurium oxide on glass, such as a TeO₂ system used as the main ingredients, Eu, Rare earth elements, such as Ho, Er, and Tm, are made to contain. For example (49-y), AlF₃, yAlPO₄, 1EuF₃, 30CaF₂, and 20BaF₂ (y= 0-20), 40AlF₃, 22CaF₂, 22BaF₂, 15YF₃ and 1ErF₃, 40AlF₃, 22CaF₂, 22BaF₂, 15YF₃ and 1TmF₃, 99.9 (38InF₃, 19BaF₂ and 19ZnF₂, 10PbF₂, 10SrF₂, 2AlF₃, and 2GdF₃) and 0.1TmF₃, 99.9 (38InF₃, 18BaF₂, 19ZnF₂ and 10PbF₂, 9SrF₂, 2 AlF₃, 2 GdF₃, and 2 YbF₃) and 0.1TmF₃, 99.9 (40ZnF₂, 15AlF₃ and 15BaF₂, 15SrF₂, and 15YF₃) and 0.1TmF₃, 99.9 (60ZrF₄, 33BaF₂, and 7LaF₃) and 0.1TmF₃, 99.9(60GeO₂, 30BaO, and 10ZnO) and 0.1TmO_{1.5}, 99.9(60TeO₂, 30BaO, and 10ZnO) and 0.1TmO_{1.5}, 95 (38In F₃, 19BaF₂ and 19ZnF₂, 10PbF₂, 10SrF₂, 2 AlF₃, and 2 GdF₃) and 5EuF₃, 95 (38InF₃, 18BaF₂, 19ZnF₂ and 10PbF₂, 9SrF₂, 2 AlF₃, 2GdF₃, and 2YbF₃) and 5EuF₃, 95 (40ZnF₂, 15AlF₃ and 15BaF₂, 15SrF₂, and 15YF₃) and 5EuF₃, 95 (60ZrF₄, 33BaF₂, and 7LaF₃) and 5EuF₃, 95(60GeO₂, 30BaO, and 10ZnO) and 5EuO_{1.5}, 95(60TeO₂, 30BaO, and 10ZnO), 5EuO_{1.5}, etc. are mentioned (Tanabe, Hirao, Toratani, solid physics, 27, and 186 (1992)).

[0010] the content ratio of a rare earth element [on rise conversion material and as opposed to glass, such as an AlF₃ system, an InF₃ system, a ZnF₂ system, a GeO₂ system, or a TeO₂ system,] -- 0.01-50-mol % -- it is 0.1-10-mol % preferably. although the weight ratio of rise conversion material to a photocatalyst does not have restriction in particular -- desirable -- 0.1-10 -- it is 0.5-2.0 more preferably.

[0011] The role of the rise conversion material in this invention absorbs the light (visible light and infrared light of long wavelength) of the low energy which cannot be exploited with the photocatalyst material itself, changes it into energy-rich ultraviolet radiation or the visible light of short wavelength, and emits light in this. For this reason, inside rise conversion material, 2 or 3 photons of the visible light of low energy or infrared light are absorbed, and one photon of high energy is emitted more. A photocatalyst completes a photocatalysis in response to ultraviolet [from this rise conversion material] , or visible photoluminescence in the photocatalyst system of this invention.

[0012] In the photocatalyst system of this invention, a photocatalyst material and the rise conversion material should just be in the structure and physical relationship which can exchange light, and both may take powder, colloid, a thin film, and what kind of other shape. Such a system can be constituted as follows, for example.

- 1) Atomize a catalyst material and each rise conversion material, mix, and use as a photocatalyst material as it is (the method of atomization and mixing is not asked.).
- 2) Make a photocatalyst material and rise conversion material both suspended to solvents, such as water, and use as a photocatalyst (the kind of solvent and the method of suspension are not asked.).
- 3) Distribute another side using a sol gel process etc. in the material matrix of either a photocatalyst material or rise conversion material (the method of distribution is not asked.).
- 4) Distribute and support the particles of another side on the surface of either a photocatalyst material or rise conversion material (the method of distribution and support is not asked.).

[0013] When rise conversion material is atomized, the excitation light enhancement by particle laser oscillation may take place, and the effect over the performance of the photocatalytic system of this is also included in this invention concept. Namely, when rise conversion material is atomized, The case where the enhancement spontaneous emission or laser oscillation in which luminescence intensity increases by what is called optical Anderson localization happens is known, and when this occurs, luminescence of intensity higher than mere rise conversion can be obtained.

[0014]

[Effect of the Invention] By this invention, the photocatalyst which only the ultraviolet radiation whose intensity in sunlight is low until now has used can also use now visible light with larger intensity. It is expected that the infrared light (synchrotron radiation from sunlight, a high temperature furnace, etc.) which did not have use assumed as an energy source of a photocatalyst chemical reaction until now can also be used now. The following application can be considered in the photocatalyst system of this invention.

- 1) Make the photocatalyses (for example, prevention of removal of air pollution substances, such as disassembly of water, decomposition removal of an underwater organic pollutant, and nitrogen oxides (NO_x etc.), an offensive odor, bacteria, contamination, etc., etc.) which used ultraviolet radiation conventionally perform using visible light or infrared light.
- 2) Use as materials (for example, photocatalyst building materials etc. which have functions, such as a photocatalyst, wastewater cleaning material, air cleaning material, deodorization, antibacterial properties, antifouling) for making the above-mentioned reaction of 1 cause.
- 3) Use as an electrode material of a solar cell.

[0015]

[Example] Hereafter, although this invention is illustrated in the example, it does not mean limiting this invention.

In example 1 this example, the catalysis of the photocatalyst system of this invention in the nitrogen-oxides removal reaction in the atmosphere was investigated using various light sources. As a photocatalyst, the titanium oxide (TiO₂) powder which hydrolyzed, and prepared and obtained titanic acid isopropoxide was used. As a rise conversion material, the thulium content aluminum fluoride system glass (40AlF₃, 22CaF₂, 22BaF₂, 15YF₃ and 1TmF₃) powder which carried out melting mixing, prepared each ingredient, and obtained it was used. It is a square-shaped coil made from quartz (the cross-section area of 1 cm²) about what mixed each such photocatalyst powder and 0.1g of powder of rise conversion material. [2 and] It installed in a pars basilaris ossis occipitalis 10 cm in length, and the air which contains 1 ppm of nitric oxide (NO) in this at a room temperature was circulated by 0.2-l./, from the coil upper part, it irradiated with 200W xenon lamp light, and the wavelength selection filter was suitably installed between this coil and a xenon lamp. Arrangement of each device in this examination is shown in drawing 1.

[0016] When it irradiates with a xenon lamp without using (2) filters, when not applying light at all as (1) control (it expresses "with no irradiation light".) (it expresses "a front light exposure".), an examination as (3) filters, 580 -- nm -- less than -- light -- transmissivity -- zero -- % -- it is -- and -- 630 -- nm -- more than -- light -- transmissivity -- 92 -- % -- it is -- a sharp cut filter -- letting it pass -- a xenon lamp -- light -- having glared -- a case (it expresses "the filter 1".) -- and -- (-- four --) -- a filter -- *****. The transmissivity of light of 720 nm or less is 0%, and it carried out by being four kinds when the transmissivity of not less than 820-nm light irradiates with xenon lamp light through the sharp cut filter which is 90% (it expresses "the filter 2"). It measured by infrared absorption spectrometry by making the decrement of NO after an examination into conversion.

[0017] It measured like Example 1 except not using comparative example 1 rise conversion material. The measurement result of Example 1 and the comparative example 1 is shown in Table 1.

[Table 1]

	反応率(%)			
	照射光なし	全光照射	フィルター1	フィルター2
実施例1	0	13	3.6	1.9
比較例1	0	14	0	0

[0018] In the comparative example 1, under an ultraviolet radiation exposure, a test reaction advances only with a photocatalyst (TiO_2) (even if there is no rise conversion material), but by visible light or infrared light, it does not react at all. However, when rise conversion material was made to coexist with a photocatalyst in Example 1, the reaction of ultraviolet radiation advanced [visible light or infrared light] from the first.

[0019] In example 2 this example, the catalysis of the photocatalyst system of this invention in the decomposition reaction of the water which uses methanol as a sacrifice reagent was investigated using the same various light sources as Example 1. As a photocatalyst, the platinum support titanium oxide (Pt/TiO_2) powder which carried out impregnating support and prepared platinum salts to titanium oxide of Example 1 was used. As a rise conversion material, Thulium content fluoridation indium system glass (38InF_3 , 19BaF_2 , 19ZnF_2 and 10PbF_3 and 10SrF_2 , 2AlF_3 , 2GdF_3 and 2ZnF_2 , and 0.1TmF_3) powder. Melting mixing was carried out, and each ingredient was prepared, and was used. Such photocatalyst powder and 1 g of powder of rise conversion material were made suspended each in reaction mixture (methanol 10% solution), it irradiated there with xenon lamp light like Example 1, and the quantity of the hydrogen to generate was measured by gas chromatography.

[0020] It measured like Example 2 except not using comparative example 2 rise conversion material. The measurement result of Example 2 and the comparative example 2 is shown in Table 2.

[Table 2]

	水素発生量 (μモル)			
	照射光なし	全光照射	フィルター1	フィルター2
実施例2	0	612	25	5
比較例2	0	816	0	0

In the comparative example 2, under an ultraviolet radiation exposure, a test reaction advances only with a photocatalyst (Pt/TiO_2) (even if there is no rise conversion material), but by visible light or infrared light, it does not react at all. However, in Example 2, when rise conversion material was made to live together in a photocatalyst, the reaction of ultraviolet radiation advanced [visible light or infrared light] from the first.

[Claim 1] A photocatalyst system which comprises a photocatalyst and rise conversion material.

[Claim 2] Said photocatalyst Titanium oxide, strontium titanate, metal salt of tantallic acid, It is what uses as the main ingredients at least one sort chosen from tantalum oxide, zirconium oxide, and a group that comprises metal salt of niobic acid, The photocatalyst system according to claim 1 which said rise conversion material used [photocatalyst system] as the main ingredients at least one sort chosen from a group which comprises aluminum fluoride and indium fluoridation, zinc fluoride, a germanium dioxide, and tellurium oxide, and made this contain a rare earth element.

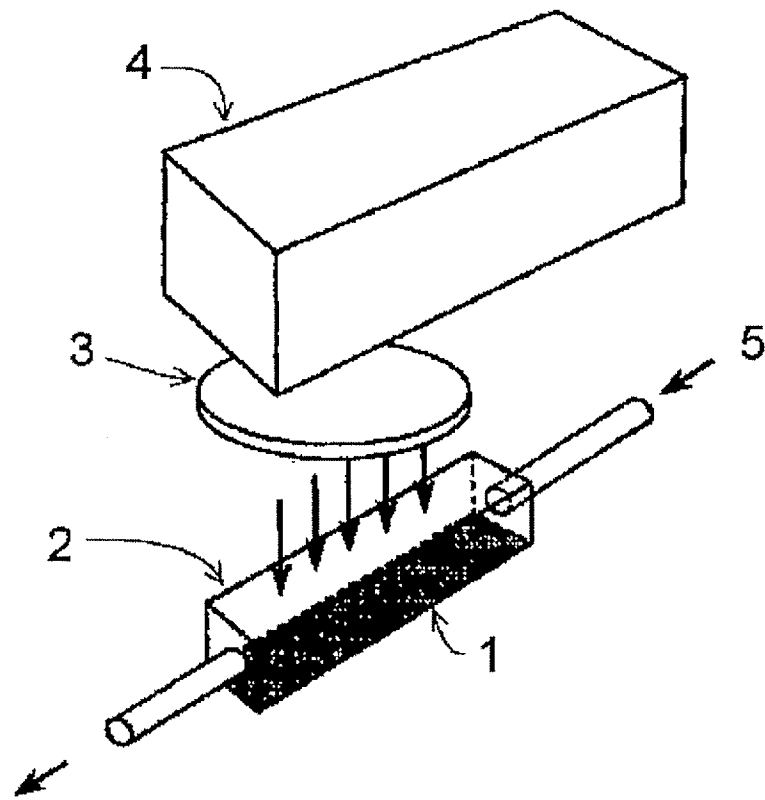
[Claim 3] The photocatalyst system according to claim 2 whose metal salt of said niobic acid metal salt of said tantallic acid is a salt of potassium of tantallic acid, sodium, or barium, and is potassium of niobic acid, or a salt of a rubidium.

[Claim 4] The photocatalyst system according to claim 2 or 3 in which said rare earth element is Eu, Ho, Er, or Tm.

[Claim 5] The photocatalyst system according to any one of claims 1 to 4 with which said photocatalyst contains a co-catalyst further.

[Claim 6] The photocatalyst system according to claim 5 in which said co-catalyst is Pt, RuO_2 , Rh, NiO_x , or CeO_2 .

Drawing:



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-210998

(P2003-210998A)

(43) 公開日 平成15年7月29日 (2003.7.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テ-グ-ト ⁸ (参考)
B01J 35/02		B01J 35/02	J 4C080
B01D 53/86		21/06	A 4D048
	ZAB	23/42	M 4G069
53/84		37/04	101
B01J 21/06		C01B 3/04	A
審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全5頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-16905(P2002-16905)

(22) 出願日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 小宮山 政晴

山梨県甲府市千塚3-7-42

(74) 代理人 100087631

弁理士 滝田 清輝 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒システム

(57) 【要約】

【課題】 可視光領域 (波長が420 nm以上) や赤外光領域 (波長が750 nm以上) の光の照射により光触媒効果を有する触媒システムを提供する

【解決手段】 従来紫外領域の光を使用していた光触媒を、可視・赤外光を紫外・可視光に変換する材料であるアップコンバージョン材料と組み合わせることによって、可視・赤外光領域で動作する光触媒系を組み立てる。即ち、本発明は、光触媒及びアップコンバージョン材料から成る光触媒システムである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒及びアップコンバージョン材料から成る光触媒システム。

【請求項2】 前記光触媒が、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、タンタル酸の金属塩、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、及びニオブ酸の金属塩から成る群から選択される少なくとも1種を主成分とするものであり、前記アップコンバージョン材料がフッ化アルミニウム、フッ化インジウム、フッ化亜鉛、酸化ゲルマニウム、及び酸化テルルから成る群から選択される少なくとも1種を主成分とし、これに希土類元素を含有させた請求項1に記載の光触媒システム。

【請求項3】 前記タンタル酸の金属塩がタンタル酸のカリウム、ナトリウム又はバリウムの塩であり、前記ニオブ酸の金属塩がニオブ酸のカリウム又はルビジウムの塩である請求項2に記載の光触媒システム。

【請求項4】 前記希土類元素がEu、Ho、Er、又はTmである請求項2又は3に記載の光触媒システム。

【請求項5】 前記光触媒が更に助触媒を含む請求項1～4のいずれか一項に記載の光触媒システム。

【請求項6】 前記助触媒がPt、RuO₂、Rh、NiO_x、又はCeO₂である請求項5に記載の光触媒システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、光触媒システムに関し、より詳細には、可視光や赤外光の照射により光触媒作用を有する光触媒システムに関する。

【0002】

【従来の技術】太陽光をエネルギー源として化学反応を触媒するために、数多くの光触媒材料が開発されており、そのいくつかはすでに実用化されている。これら実用化された光触媒は主に酸化チタンを主成分としており、したがって太陽光のうち強度の低い紫外光部分を主に利用している。太陽光中でより強度の大きい可視光を利用できる触媒材料も開発されているが、それらには毒性や動作中に材料自身が急速に変性してしまうなどの欠点があり、実用化にはいたっていない。また赤外光領域の光照射により触媒反応を起こす光触媒材料はまだ見出されていない。

【0003】近年、太陽光をエネルギー源として化学反応を触媒するために、数多くの光触媒材料が開発されており、それらには、酸化チタン、硫化カドミウム、硫化亜鉛等々がある（「光に関わる触媒化学」化学総説No.23、日本化学会編（1994））。このうち酸化チタンを主成分としたものは抗菌タイルや脱臭フィルターなどとして既に実用化されている（最新光触媒技術、エヌ・ティ・エス（2000））。酸化チタンはそのバンドギャップが3.0～3.2 eVで、利用できる光の波長はほぼ400 nm以下の紫外光部分が主になっており、したがってこれら実用触媒の使用に際しては太陽光や蛍光灯に含まれるわず

かの量の紫外線や、また紫外線だけを出すブラックライトなどを使用している。最近では種々の改良の結果、この吸収端が可視光領域の500 nm付近まで延びた酸化チタン系光触媒も開発されている（山下、安保、化学、52、74（1997））ものの、太陽光のかかりの部分占める可視光全域を利用するにはまだ余地がある。また、可視光応答性のある触媒として知られる硫化カドミウムや硫化亜鉛なども、そのバンドギャップは約2.4 eVで、利用できる光は波長約550 nm以下のものであり、同じく可視光の全域を利用するには至っていない（これら可視光応答性のある光触媒は、上述したようにその毒性や使用中の劣化のために実用化はされていない）。また赤外光領域（波長が750 nm以上）で触媒反応を起こす触媒はまだ見出されていない。

【0004】一方、入射光を短波長の出力光に変換するアップコンバージョン技術が知られている（田部、平尾、虎溪、固体物理、27、186（1992））。これは結晶又はガラス中にドーブされた希土類イオンのエネルギー準位を利用して近赤外励起光を可視又は紫外光に変換するものであり、2以上の長波長の光子が効率よく励起に関与して短波長の可視又は紫外のケイ光を発することができる。このような観点から様々な組み合わせのアップコンバージョン材料が開発されている（特開2000-339735、特開平9-208947、特開平9-86958、特開平7-162062等）。

【0005】

【課題を解決しようとする課題】本発明は、可視光領域（波長が420 nm以上）や赤外光領域（波長が750 nm以上）の光の照射により光触媒効果を有する触媒システムを提供することを目的とする。また本発明は、従来太陽光のうち強度の低い紫外領域の光を使用していた光触媒を、より強度の高い可視光領域ならびにこれまで利用されていなかった赤外光領域で、安定かつ安全に使用できるようにする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明においては、既に紫外光ならびに可視光の一部領域で使用されその実用性能が確立されている、又は紫外光ならびに紫外光に近い可視光の一部領域で高性能を示すことがわかっている光触媒を、多光子過程により可視・赤外光を紫外・可視光に変換する材料であるアップコンバージョン材料と組み合わせ、可視・赤外光領域で動作する光触媒系を組み立てた。

【0007】即ち、本発明は、光触媒及びアップコンバージョン材料から成る光触媒システムである。この光触媒が、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、タンタル酸の金属塩、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、及びニオブ酸の金属塩から成る群から選択される少なくとも1種を主成分とするものであり、このアップコンバージョン材料がフッ化アルミニウム、フッ化インジウム、フッ

化亜鉛、酸化ゲルマニウム、及び酸化テルルから成る群から選択される少なくとも1種を主成分とし、これに希土類元素を含有させたものであることが好ましい。この光触媒は更に助触媒を含んでもよい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用する光触媒は、光を照射することによってその表面で化学反応を触媒する材料であって、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、タンタル酸のカリウム、ナトリウム、バリウムなどの塩、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、ニオブ酸のカリウム、ルビジウムなどの塩であり、これに助触媒（Pt, Ru, Rh, NiO, (xはNiの原子価で定まる数を表す。), CeO₂など）を加えたものであってもよい。この触媒としては酸化チタンが好ましく、助触媒としてはPtが好ましい。光触媒に対する助触媒の比率は通常の触媒量であればよいが、0.1～1.0重量%が好ましい。

【0008】アップコンバージョン材料は、これを光により励起すると多光子過程により入射光よりも短い波長の光を出射するような材料のことであって、フッ化アルミニウムを主成分とするAlF₃系、フッ化インジウムを主成分とするInF₃系、フッ化亜鉛を主成分とするZnF₂系、酸化ゲルマニウムを主成分とするGeO₂系、酸化テルルを主成分とするTeO₂系などのガラスにEu, Ho, Er, Tmなどの希土類元素を含有させたものであり、例えば、(49-y)AlF₃・yAlPO₄・1EuF₃・30CaF₂・20BaF₂ (y=0～20)、40AlF₃・22CaF₂・22BaF₂・15YF₃・1ErF₃・40AlF₃・22CaF₂・22BaF₂・15YF₃・1TmF₃・99.9(38InF₃・19BaF₂・19ZnF₂・10PbF₂・10SrF₂・2AlF₃・2GdF₃)・0.1TmF₃・99.9(38InF₃・18BaF₂・19ZnF₂・10PbF₂・95SrF₂・2AlF₃・2GdF₃・2YbF₃)・0.1TmF₃・99.9(40ZnF₂・15AlF₃・15BaF₂・15SrF₂・15YF₃)・0.1TmF₃・99.9(60ZrF₄・33BaF₂・7LaF₃)・0.1TmF₃・99.9(60GeO₂・30BaO・10ZnO)・0.1TmO_{1.5}・99.9(60TeO₂・30BaO・10ZnO)・0.1TmO_{1.5}・95(38InF₃・19BaF₂・19ZnF₂・10PbF₂・10SrF₂・2AlF₃・2GdF₃)・5EuF₃・95(38InF₃・18BaF₂・19ZnF₂・10PbF₂・95SrF₂・2AlF₃・2GdF₃・ZYbF₃)・5EuF₃・95(40ZnF₂・15AlF₃・15BaF₂・15SrF₂・15YF₃)・5EuF₃・95(60ZrF₄・33BaF₂・7LaF₃)・5EuF₃・95(60GeO₂・30BaO・10ZnO)・5EuO_{1.5}・95(60TeO₂・30BaO・10ZnO)・5EuO_{1.5}などが挙げられる（田部、平尾、虎溪、固体物理、27、186（1992））。

【0010】アップコンバージョン材料において、AlF₃系、InF₃系、ZnF₂系、GeO₂系、又はTeO₂系などのガラスに対する希土類元素の含有割合は0.01～50モル%、好ましくは0.1～10モル%である。光触媒に対するアップコンバージョン材料の重量比は、特に制限はないが、好ましくは0.1～10、より好ましくは0.5～2.0である。

【0011】本発明におけるアップコンバージョン材料

の役割は、光触媒材料そのものだけでは利用できない低エネルギーの光（長波長の可視光や赤外光）を吸収してエネルギーの高い紫外光や短波長の可視光に変換し、これを発光するものである。このためにアップコンバージョン材料内部では、低エネルギーの可視光又は赤外光の2若しくは3光子を吸収し、より高エネルギーの光子1個を放出する。本発明の光触媒システム中で光触媒はこのアップコンバージョン材料からの紫外又は可視光発光を受けて、光触媒反応を完遂する。

10 【0012】本発明の光触媒システムでは、光触媒材料とアップコンバージョン材料は光をやり取りできる構造・位置関係であればよく、両者が粉末、コロイド、薄膜、その他どのような形状をとっていてもよい。このようなシステムは、例えば、以下のように構成することができる。

1) 触媒材料、アップコンバージョン材料それぞれを微粒子化して混合し、そのまま光触媒材料として用いる（微粒子化、混合の方法は問わない。）。

20 2) 光触媒材料、アップコンバージョン材料両者を水などの溶媒に懸濁させて、光触媒として用いる（溶媒の種類、懸濁の方法は問わない。）。

3) ゼルゲル法などを用いて、光触媒材料又はアップコンバージョン材料いずれかの材料マトリックス中に他方を分散させる（分散の方法は問わない。）。

4) 光触媒材料又はアップコンバージョン材料いずれかの表面に他方の微粒子を分散・担持する（分散・担持の方法は問わない。）。

【0013】アップコンバージョン材料を微粒子化した場合には、微粒子レーザー発振による励起光増強も起こりうるが、その本光触媒系の性能に対する効果も本発明概念に含まれる。すなわちアップコンバージョン材料を微粒子化した場合には、いわゆる光アンダーソン局在により発光強度が増大する増強自然放出又はレーザー発振が起こる場合が知られており、これが生じた場合には、単なるアップコンバージョンよりも高い強度の発光を得ることができる。

【0014】

【発明の効果】本発明により、これまで太陽光中の強度の低い紫外光しか利用できなかった光触媒が、より強度の大きい可視光も利用できるようになる。さらには、これまで光触媒化学反応のエネルギー源としては利用を想定されなかった赤外光（太陽光ならびに高温炉などからの放射光）も利用できるようになることが期待される。本発明の光触媒システムには、次のような応用が考えられる。

1) 従来紫外光を利用していた光触媒反応（例えば、水の分解、水中の有機汚染物質の分解除去、窒素酸化物（NO_x等）などの大気汚染物質の除去、悪臭・細菌・汚染などの防止など）を可視光や赤外光を利用して行わせる。

2) 上記の 1) の反応を起こさせるための材料 (例えば、光触媒、排水浄化材、大気浄化材、脱臭・抗菌・防汚などの機能を有する光触媒建材など) として用いる。
3) 太陽電池の電極材として用いる。

【0015】

【実施例】以下、実施例にて本発明を例証するが、本発明を限定することを意図するものではない。

実施例 1

本実施例においては、各種光源を用いて大気中窒素酸化物除去反応における本発明の光触媒システムの触媒作用を調べた。光触媒として、チタン酸イソプロポキシドを加水分解して調製して得た酸化チタン (TiO_2) 粉末を用いた。アップコンバージョン材料として、各成分を溶解混合して調製して得たトリウム含有フッ化アルミニウム系ガラス ($40\text{AlF}_3 \cdot 22\text{CaF}_2 \cdot 22\text{BaF}_2 \cdot 15\text{YF}_3 \cdot 1\text{TmF}_3$) 粉末を用いた。これらの光触媒粉末とアップコンバージョン材料の粉末とを各 0.1 g 混合したものを石英製の角型反応管 (断面積 1 cm^2 、長さ 10 cm) の底部に設置し、これに窒素-酸化窒素 (NO) を 1 ppm 含む空気を 0.2 リットル/分流通させ、反応管上部より 20 W キセノンランプ光を照射し、この反応管とキセノン*

* ランプの間に適宜波長選択フィルターを設置した。この試験における各装置の配置を図 1 に示す。

【0016】試験は、(1) コントロールとして光を全く当てない場合 (「照射光なし」と表す。)、(2) フィルターを用いないでキセノンランプを照射した場合 (「前光照射」と表す。)、(3) フィルターとして、 580 nm 以下の光の透過率が 0% で、かつ 630 nm 以上の光の透過率が 92% であるシャープカットフィルターを通してキセノンランプ光を照射した場合 (「フィルター-1」と表す。)、及び (4) フィルターとして、 720 nm 以下の光の透過率が 0% で、かつ 820 nm 以上の光の透過率が 90% であるシャープカットフィルターを通してキセノンランプ光を照射した場合 (「フィルター-2」と表す。) の 4 通りで行った。試験後の NO の減少量を反応率として赤外吸収法により測定した。

【0017】比較例 1

アップコンバージョン材料を用いない以外は実施例 1 と同様に測定を行った。実施例 1 と比較例 1 との測定結果を表 1 に示す。

【表 1】

	反応率 (%)			
	照射光なし	全光照射	フィルター-1	フィルター-2
実施例 1	0	13	3.8	1.8
比較例 1	0	14	0	0

【0018】比較例 1 において、紫外光照射下では光触媒 (TiO_2) だけで (アップコンバージョン材料がなくとも) 試験反応は進行するが、可視光や赤外光ではまったく反応しない。ところが実施例 1 においてアップコンバージョン材料を光触媒と共存させると、紫外光はもとより、可視光や赤外光でも反応が進行した。

【0019】実施例 2

本実施例においては、実施例 1 と同様の各種光源を用いて、メタノールを犠牲試薬とする水の分解反応における本発明の光触媒システムの触媒作用を調べた。光触媒として、実施例 1 の酸化チタンに白金塩を含浸担持して調製した白金担持酸化チタン (Pt/TiO_2) 粉末を用いた。

アップコンバージョン材料として、トリウム含有フッ化*

※ インジウム系ガラス ($38\text{InF}_3 \cdot 19\text{BaF}_2 \cdot 19\text{ZnF}_2 \cdot 10\text{PbF}_2 \cdot 10\text{SrF}_2 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 2\text{CdF}_2 \cdot 22\text{ZnF}_2 \cdot 0.1\text{TmF}_3$) 粉末を各成分を溶解混合して調製して用いた。これらの光触媒粉末とアップコンバージョン材料の粉末各 1 g を反応液 (メタノール 10% 水溶液) 中に懸濁させ、そこに実施例 1 と同様にキセノンランプ光を照射し、発生する水素の量をガスクロマトグラフ法により測定した。

【0020】比較例 2

アップコンバージョン材料を用いない以外は実施例 2 と同様に測定を行った。実施例 2 と比較例 2 との測定結果を表 2 に示す。

【表 2】

	水素発生量 (μmol)			
	照射光なし	全光照射	フィルター-1	フィルター-2
実施例 2	0	812	25	5
比較例 2	0	816	0	0

比較例 2 においては、紫外光照射下では光触媒 (Pt/TiO_2) だけで (アップコンバージョン材料がなくとも) 試験反応は進行するが、可視光や赤外光ではまったく反応しない。ところが実施例 2 においては、アップコンバージョン材料を光触媒に共存させると、紫外光はもとより、可視光や赤外光でも反応が進行した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例で用いた装置の配置を示す図である。

【符号の説明】

- 1 光触媒システム
- 2 石英製角型反応器
- 3 フィルター

(5)

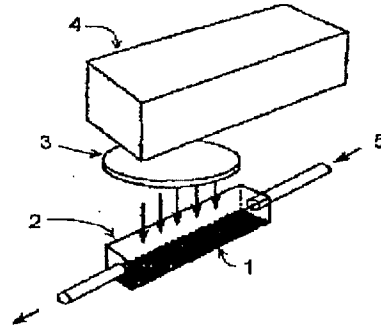
特開2003-210998

8

4 キセノンランプ

* * 5 反応ガス

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム (参考)

B 0 1 J 23/42

37/04

1 0 1

A 6 1 L 9/00

C

B 0 1 D 53/36

J

C 0 1 B 3/04

1 0 2 D

// A 6 1 L 9/00

Z A B

F ターム (参考) 4C080 AA07 AA10 BB02 BBD5 CC01

HH01 JJ01 KK08 LL01 MM02

4D048 AA07 AB03 BA07X BA41X

CC41 EA01 EA10

4C069 AA02 AA08 BA04A BA04B

BA05A BA48A BB04A BB06A

BC02A BC03A BC05A BC12A

BC13A BC43A BC50A BC55A

BC56A BC68A BC70A BC75A

BC75B CA01 CA13 CC33

DA05 DA06 EA01Y EE10

FA01 FB07